

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-140115

(43)Date of publication of application : 14.05.1992

---

(51)Int.Cl.

B29B 13/00

---

(21)Application number : 02-263628 (71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 01.10.1990 (72)Inventor : ODA FUMIHIKO

---

## (54) MANUFACTURE OF POLYMER MOLDED BODY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve orientation effect under magnetic field and obtain polymer molded body excellent in mechanical properties such as elastic modulus and the like by a method wherein heat treatment is carried out to thermal liquid crystal polymer at the temperature higher or lower than its melting point before the application of magnetic field on the liquid crystal melt of the thermal liquid crystal polymer.

**CONSTITUTION:** As the thermal liquid crystal polymer, polyester-based one, polyazo methine-based one or copolymer-based one such as polyester amide-based one or the like can be used. For example, yellow polyazo methine (having the melting point of 275° C) is obtained by melting methyphenylenediamine and terephthalaldehyde with pyridinecontaining N-pyrrolidone so as to be react with each other. Out of the resultant polymer, rod with the diameter of 2mm is manufactured at 280° C by melt compression forming. Then, the rod is heat-treated at 280° C (molten state) for 40min in a heat resistant polymer vessel and, after that, cooled down to room temperature. In succession, the rod is heated again up to 290° C and subjected to the magnetic field of 18kG for 5min and finally cooled down in magnetic field to room temperature so as to form the rod with the diameter of 2mm.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-140115

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

B 29 B 13/00

識別記号

庁内整理番号

7722-4F

⑭ 公開 平成4年(1992)5月14日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 高分子成形体の製造方法

⑯ 特 願 平2-263628

⑰ 出 願 平2(1990)10月1日

⑱ 発 明 者 織 田 文 彦 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社  
総合研究所内

⑲ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

高分子成形体の製造方法

2 特許請求の範囲

(1) 熱液晶性高分子に液晶状態で磁場を印加して高分子成形体を製造する方法において、該高分子成形体とほぼ同形に成形した固体状熱液晶性高分子に固相状態で熱処理するか、又は該高分子成形体とほぼ同形状に保持した熔融状態にある熱液晶性高分子に熱処理したのち融点以下に冷却して得られる予備成形体を熔融し、液晶状態で磁場を印加し成形することを特徴とする高分子成形体の製造方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高分子成形体の製造方法に関する。詳しくは、磁場を用いて高分子成形体を製造する方法に関する。

(従来の技術とその課題)

高分子成形体の特性は、その分子鎖の配向状態

に強く影響される。したがって、延伸、液晶紡糸などの方法が開発され、高性能の成形体製造に利用されている。熱液晶性ポリマーに磁場を印加する方法もその一つで比較的新らしく開発された方法である。しかし、この方法においては、そのエネルギーが小さいため成形に長い時間を必要とする点に問題があった。

(課題を解決するための手段)

本発明は、熱液晶性ポリマーの液晶熔融物に磁場を印加するのに先立ち、該熱液晶性ポリマーに融点以上または融点以下数十度での温度における熱処理を行うことにより、磁場での配向効果を向上させる方法を提供するものである。

即ち、本発明は熱液晶性高分子に液晶状態で磁場を印加して高分子成形体を製造する方法において、該高分子成形体とほぼ同形に成形した固体状熱液晶性高分子に固相状態で熱処理するか、又は該高分子成形体とほぼ同形状に保持した熔融状態にある熱液晶性高分子に熱処理したのち融点以下に冷却して得られる予備成形体を熔融し、液晶状

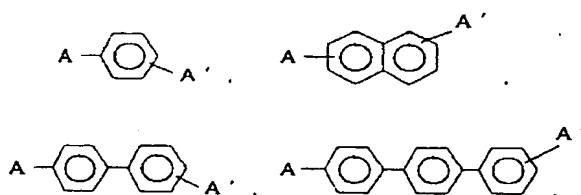
題で磁場を印加し成形することを特徴とする高分子成形体の製造方法である。

以下、本発明を詳述する。

本発明で使用する熱液晶ポリマーには特に限定はないが、ポリエステル系、ポリアゾメチン系、あるいはポリエステルアミド系などのコポリマー系など広い範囲のものが利用出来る。以下に本発明で好適に使用される熱液晶ポリマーを具体的に例示する。

#### ① ポリエステルおよびそのコポリマー

下記のジオール、ジカルボン酸、オキシカルボン酸、ジアミン、アミノカルボン酸、アミノフェノール類の組合せから合成されるポリマーが好ましく挙げられる。

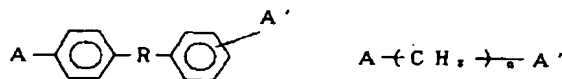


ージカルボン酸、1, 2-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボン酸である。

ジオールの好ましい具体例は、クロルヒドロキノン、メチルヒドロキノン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、アセトキシヒドロキノン、ニトロヒドロキノン、ジメチルアミノヒドロキノン、1, 5-ジヒドロキシナフトール、1, 6-ジヒドロキシナフトール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ベンゼン、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジオール、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4-アミン-4'-ジオールである。

オキシカルボン酸の好ましい具体例は、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ、6-カルボキシナフタレン-4-ヒドロキシビフェニルカルボン酸およびこれらの誘導体である。

熱液晶性ポリエステルは熔融重合等の公知の方



A, A' : -OH, -COOH 又は -NH<sub>2</sub> およびその誘導体

(A, A' が同一の場合も含む)

R : -O-, -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-, -C=C-

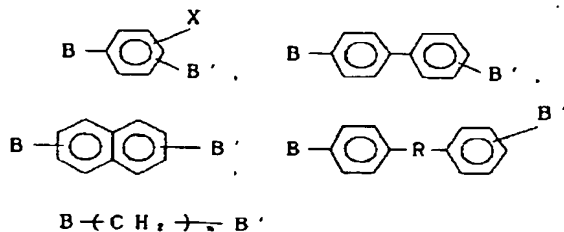
またこれらの化合物からハロゲン、アルキル、フェニレンなどによる核置換により合成される化合物も含む。

ジカルボン酸の好ましい具体例はテレフタル酸、イソフタル酸、ビス-4-カルボキシルフェニル-1, 4-ベンゼン、4, 4'-カルボキシルジフェニル、ナフタリン-2, 6-ジカルボン酸、ナフタリン-1, 5-ジカルボン酸、ジフェニルケトン-4, 4'-ジカルボン酸、メチルテレフタル酸、クロロテレフタル酸、フェニルテレフタル酸、2, 5-ジメチルテレフタル酸、ジフェニル-3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-

法により合成することができ、また上記のモノマーの組合せにおいて各モノマーの比率は、必要物性、成形条件等によって定められる。

#### ② ポリアゾメチンおよびそのコポリマー

下記のジアルデヒド、およびジアミンの組合せから合成される。



B, B' : -COH 又は -NH<sub>2</sub>

(B, B' が同一の場合も含む)

R : -O-, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-,

-NHCO-, -COO-,

-CH=CH-COO-

またこれらの化合物の、ハロゲン、アルキル、フェニレンなどで核置換することにより得られる誘

遷移も用いられる。

ジアルデヒドの具体例としては、テレフタルアルデヒド、クロロテレフタルアルデヒド、メチルテレフタルアルデヒド、2-ヒドロキシテレフタルアルデヒド、2, 6-ナフタレンジアルデヒド、1, 4-ナフタレンジアルデヒド、イソフタルアルデヒド、ビス(4-ホルミルフェニル)-1, 4-ベンゼン、ビス(3-ホルミルフェニル)-1, 4-ベンゼン、4-ホルミルフェニル-3-ホルミルフェニル-1, 4-ベンゼン、1, 5-ナフタレンジアルデヒド、4, 4'-ジホルミルジフェニル、4, 3'-ホルミルジフェニル、2-メトキシテレフタルアルデヒド、2-フェニルテレフタルアルデヒド、2, 3-ビス(フェノキシ)ブタン-4, 4'-ジアルデヒド、2, 3-ビス(フェノキシ)プロパン-4, 4'-ジアルデヒド、1, 3-ビス(フェノキシ)プロピリデン-4, 4'-ジアルデヒドが挙げられ、このうち好ましいものはテレフタルアルデヒド、2, 6-ナフタレンジアルデヒド、4, 4'-ジホルミ

ルジフェニル、2-メチルテレフタルアルデヒドである。

ジアミンの具体例としては、1, 4-フェニレンジアミン、メチル-1, 4-フェニレンジアミン、クロル-1, 4-フェニレンジアミン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 6-ナフタレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフォン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス(4-アミノフェニル)エタン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ブタン、1, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)エチレン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジアミン、1, 2-ビス(3-メチルチオフェノキシ)エタン-4, 4'-ジアミン、1, 3-ビス(フェノキシ)プロパン-4, 4'-ジアミンが挙げられ、このうち好ましいものはメチ

ル-1, 4-フェニレンジアミン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 6-ナフタレンジアミン、1, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)エチレンである。

前記のジアルデヒド、ジアミンおよびアミド結合含有ジアミンから共重合ポリアゾメチンを得るには、好ましくは極性溶媒を用いて重合することにより製造することができる。すなわち、ジアミンおよびアミド結合含有ジアミンをN, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン-2、ヘキサメチルフォスフォルアミドまたはその混合物等から選ばれた極性溶媒中に塩化リチウムを含ませて溶解する。これにジアミンおよびアミド結合ジアミンの合計量とほぼ当量のジアルデヒドを加え、室温で数時間ないし数日間反応させて製造される。

これらの熱液晶性高分子の好ましい重合度は、磁場配向性と成形体の性能の面から決定される。動的粘性率でこれを示すと、磁場を印加する温度での値が10~100000ポイズ好ましくは1

00~10000ポイズを示す程度の熱液晶性高分子が好ましく使用される。

熱液晶性高分子は、単独あるいは液晶性を失わない範囲で他の高分子、有機、無機材料、例えば、染料、顔料、フィラーおよび繊維状添加剤との組合せで使用されることも出来る。

本発明は、前述の熱液晶性高分子に液晶状態で磁場を印加して成形する際、予め熱処理をすることを特徴とする。熱処理をされる熱液晶性高分子は、磁場を印加して成形する工程での形状と同一またはこれに近い形状に予め予備成形される必要がある。これは磁場を作用させる過程における熱液晶性高分子の流動変形を最小にするためである。

熱処理は固体状態あるいは熔融状態で行われる。固体状態で行う場合は、最終の所望の高分子成形体とほぼ同形に成形した予備成形物に熱処理する。この場合、熱処理は予備成形物を溶融しない温度および処理時間が適用される。融点以上の温度でも処理時間を短くしてもよい。熱処理温度および処理時間は、好ましくは融点から(融点-100

て)程度、数時間から数十時間である。また熔融状態で行う場合には、最終の所望の高分子成形体とほぼ同形状に、例えば金型中で、保持された熔融状態にある熱液晶性高分子に熱処理を施したのち、融点以下に冷却して予備成形体とする。この場合の熱処理温度および処理時間は通常液晶状態の温度で60分間以内で十分である。これらの熱処理により磁場の印加効果が著しく向上する。

磁場を印加して成形するにあたっては、上記予備成形体をその形状を維持したまま熔融し、熱液晶性高分子が熱液晶状態にある温度で磁場を作用させればよい。

磁場を作用させる方法としては、前述の熱処理した熱液晶性高分子の予備成形体を加熱し、熱液晶状態の熔融物を磁場中に必要な時間保持すればよい。このとき、該ポリマーの流動変形は出来るだけ遅くの方が良い。さらには、流動変形直後のポリマーに磁場を作用させることも好ましくない。配向が進んだ後、冷却固化し配向構造を固定化する過程は磁場中で行なう方法あるいは磁場外に取

り出して行なう方法のどちらも採ることが可能である。印加される磁場は電磁石等で作ることが出来る。高度の配向を得るためには数千ガウス以上の磁場が必要で、20000ガウス以上の磁場が好ましい。この場合には、超伝導磁石の利用が好適である。また、印加する時間は5～90分程度である。

本発明で製造する成形体としては例えば繊維、フィルム、板および射出成形品等が代表的に挙げられる。

#### 〔実施例〕

以下、本願発明を実施例により更に詳述するが、本願発明はその要旨を超えない限り、実施例に限定されるものではない。

尚、実施例中の配向度は、X線回折強度の方位角方向分布より、その半幅 $W$ を求め、次式により求めた。

$$\text{配向度} = \frac{180 - W}{180} \times 100 (\%)$$

#### 実施例1および比較例1

メチルフェニレンジアミン(0.05モル)とテレフタルアルデヒド(0.05モル)を20mmのビリジンを含む150mmのN-メチルピロリドンに溶解し、室温にて8時間攪拌した。この反応により黄色のポリアゾメチン(融点275℃)が得られた。該ポリマーを用い直径2mmのロッドを280℃にて熔融圧縮成形法で製造した。このロッドを該ポリアゾメチンの流動変形が生じないように同じ内形状を持つ耐熱ポリマー容器中で280℃(熔融状態)で40分熱処理し、室温まで冷却した。つづいて、再度290℃まで加熱し、5分間18kGの磁場を作用させたあと、磁場中で室温まで冷却して直径2mmのロッドを成形した。このロッド内の分子配向を広角X線により評価した。算出された配向度は80%であった。一方、熱処理を行わずに、直接同一条件で磁場を作用させた場合の配向度は70%であった。この方法で前記80%の配向度を得るためには、40分間磁場を作用させる必要があった。

#### 実施例2および比較例2

2-ヒドロキシ-6-カルボキシルナフタレン(0.4モル)、テレフタル酸(0.1モル)およびパラアミノフェノール(0.1モル)から合成された熱液晶性ポリエステルアミド(融点約300℃)を用い、310℃で熔融圧縮成形法により直径2mmのロッドを予備成形した。

このロッドを窒素気流中230℃にて12時間熱処理を行った。その後、内径2mmの耐熱性ポリマー容器中に充填し、320℃の温度で100キロガウスの磁場を20分作用させたあと室温まで冷却し高度に配向した直径2mmのロッドを得た。

比較のため、熱処理を行わず、予備成形直後のロッドを用いて、上記と同じ条件で磁場を印加したロッドを成形した。

この2つのロッドの曲げ弾性率を測定し比較したところ、本発明のロッドは56GPaを示し、比較例の45GPaに対して大きく改良されたものであった。

(発明の効果)

\_\_\_\_\_

本発明方法によれば高配向した弾性率等の機械的物性に優れた高分子成形体を得ることができる。また熱処理した予備成形体を用いて磁場成形するので、熱処理装置と磁場成形装置は別個にすることができるもので工業上有利である。

出 願 人 三 菱 化 成 株 式 会 社  
代 理 人 弁 理 士 長 谷 川 一  
( ほ か 1 名 )